

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



553691

(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092266 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/00, C08G 63/688, C08K 3/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005532
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 19 日 (19.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-114949 2003 年 4 月 18 日 (18.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) [US/US]; 19898 デラウェア州ウilmington、マーケット・ストリート 1007 Delaware (US).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水谷 章子 (MIZU-TANI, Akiko) [JP/JP]; 〒3210945 栃木県宇都宮市宿郷 2-10-13 菊屋ビル305 Tochigi (JP). 角 洋幸 (SUMI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3290434 栃木県河内郡南河内町祇園 5-23-10 Tochigi (JP). 賀来 群雄 (KAKU, Mureo) [JP/JP]; 〒3200003 栃木県宇都宮市豊郷台 2-40-7 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 谷 義一 (TANI, Yoshikazu); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目6-20 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INJECTION MOLDING PRODUCED FROM BIODEGRADABLE AROMATIC POLYESTER BLEND COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 生分解性芳香族ポリエステルブレンド組成物から作製される射出成形品およびその製造方法

(57) Abstract: An injection molding which is produced from a molding composition comprising (A) 20 to 98.8 wt.% at least one polyester, (B) 1 to 60 wt.% material selected from the group consisting of reinforcements and fillers, (C) 0.1 to 7 wt.% crystallization accelerator, (D) 1 to 60 wt.% at least one flame retardant selected among inorganic flame retardants, phosphorus-based flame retardants, and phenolic polymers, and (E) 0.1 to 5 wt.% lubricant.

(57) 要約: (A) 少なくとも 1 種のポリエステルを 20~98.8 質量%、(B) 強化材料および充填材料からなる群から選択される材料を 1~60 質量%、(C) 結晶化促進剤を 0.1~7 質量%、(D) 無機難燃剤、リンベースの難燃剤およびフェノールポリマーから選択される少なくとも 1 種の難燃剤を 1~60 質量%、並びに、(E) 滑剤を 0.1~5 質量%を含む成形組成物から製造された射出成形品である。

WO 2004/092266 A1

明細書

生分解性芳香族ポリエステルブレンド組成物から作製される射出成形品およ

5 びその製造方法

技術分野

本発明は、テレフタル酸、スルホン酸金属塩、脂肪族ジカルボン酸、エチレングリコールおよびジエチレングリコールから誘導された繰り返し単位からなる第一の芳香族ポリエステルコポリマーと、ポリエチレングリコールと第一のポリエステルとの共重合または重縮合によって調製されたコポリマーと、ブレンドされる他のポリエステルの酸よりも相対的に少ない芳香族ジカルボン酸およびグリコールを含むポリエステルとからなる群から選択された少なくとも1つのポリエステルを含む成形組成物(molding composition)から形成された射出成形品に関しており、これは生分解性であって、廃棄される多種の用途に非常に適し、極めて望ましい機械強度、耐熱性および成形適性、必要ならば、難燃性を有しており、かつ、その製造方法にも関する。

背景技術

20 プラスチック製品、例えばプラスチックフィルムの廃棄に関する社会的関心および要求に促され、生分解性樹脂組成物における研究が行われている。ゴミの堆肥化過程に関連した高湿度、高温条件下で分解できる生分解性芳香族ポリエステル樹脂組成物を開発する活発な努力が進んでいる。種々の使用方法がこのような組成物に対して提案されている。例えば、特表平5-507109号
25 公報、特表平6-505513号公報および特表平6-505040号公報は、

エチレングリコールおよびジエチレングリコールから作られたグリコール成分と2つの酸成分、すなわち、スルホン酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、およびテレフタル酸とを重合させることによって調製されたポリエステルを記載する。これらの先行技術文献は、このようなポリエステルからなる

5 繊維、フィルム、シート、および繊維不織布も記載する。

特開2001-172487号公報は、脂肪族ポリエステルシートから真空成形される無機充填材を有する生分解性成形品を記載する。このような成形品では、弾性率、耐熱性および耐衝撃性が改善されている。

特開平9-169897号公報は、天然繊維を有する生分解性シートを記載

10 する。このようなシートは、使用中、十分な強度と耐熱性とを有する。

ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドおよびポリ塩化ビニルを含む、このような熱可塑性材料は、熱可塑性材料で一般的に使用される技術、例えば、圧縮成形、射出成形、押出成形、吹込成形のいずれによる成形製品においても有用である。しかしながら、ある種の用途、例えば日常品、電子器具、産業上の用途および自動車用途において、生分解性ポリマーから作られる製品は、この

15 ような他の熱可塑性材料から作られる製品の機械的強度および耐熱性以上のものを有することが望ましい。脂肪族ポリエステルの成形組成物への充填材の添加は、耐熱性および弾性率を改善できるが、上記用途からの要求を十分満足する成形サイクル、型離れ性および成形適性を改善することはできない。上述

20 のように、脂肪族ポリエステル樹脂は、充填材を添加することで、強度および耐熱性を改善している。しかし、それらは、日常品、電子器具、産業上の用途および自動車用途などでの実用面では、十分な剛性、耐衝撃性および耐熱性を欠いたままである。さらに、充填材を有する脂肪族ポリエステルの射出成形するとき、それが低い成形適性、例えば低い型離れ性または長い成形サイクルの

25 原因となる。

発明の開示

これらの欠点を克服するために、本発明の射出成形品は、テレフタル酸、スルホン酸金属塩、脂肪族ジカルボン酸、エチレングリコールおよびジエチレングリコールから誘導された繰り返し単位からなる芳香族ポリエステルコポリマーから形成され、かつ性能特性、特に耐熱性および成形適性を高めるために、強化材料および充填材料、成形適性の改善をもたらす芳香族ポリエステル成形組成物の結晶化を容易にするための結晶化促進剤および滑剤を含む。

以上述べたように、本発明の成形組成物から形成された射出成形品は、生分解性であって、廃棄される多種の用途に非常に適し、極めて望ましい機械強度、耐熱性および成形適性、必要ならば、難燃性を有することが可能である。

発明を実施するための最良の形態

(発明の概要)

15 (A) 酸成分およびグリコール成分を含む繰り返し単位を有する芳香族ポリエステルコポリマー (a) であり、前記酸成分が、テレフタル酸を約 50～90 モル%、スルホン酸金属塩を約 0.2～約 6 モル%、および脂肪族ジカルボン酸を約 4～49.8 モル% 含む、前記グリコール成分が、エチレングリコールを約 50～99.9 モル% およびジエチレングリコールを約 0.1～50 モル% 含む、芳香族ポリエステルコポリマー (a) と、

前記コポリマー (a) とポリアルキレングリコールとの共重合によって調製されるポリエステルコポリマー (b) と、

前記コポリマー (a) とポリアルキレングリコールとの重縮合によって調製される分枝状ポリエステルコポリマー (c) と、

25 芳香族ジカルボン酸およびグリコール成分を含む繰り返し単位を有するポリ

エステルコポリマー（d）であり、但し、前記ポリエステルコポリマーの前記芳香族ジカルボン酸のモル％が、前記コポリマー（a）、（b）および（c）のカルボン酸含有量のモル％よりも少ない、ポリエステルコポリマー（d）とからなる群から選択される少なくとも1種のポリエステルを20～98.8質量％、

（B）強化材料および充填材料からなる群から選択される材料を1～60質量％、

（C）結晶化促進剤を0.1～7質量％、

（D）無機難燃剤、リンベースの難燃剤およびフェノールポリマーから選択される少なくとも1種の難燃剤を1～60質量％、並びに、

（E）滑剤を0.1～5質量％、

含む成形組成物から作製される射出成形品を提供することが本発明の目的である。

本発明は、前記ポリマー（a）、（b）、（c）および（d）のブレンドから形成される射出成形品をも意図している。本発明の射出成形品の好ましい実施態様では、80℃以上の温度で熱変形性を有し、かつ、成形組成物の結晶化スピードが、120℃で1.6分より早い。本発明は、生分解性である射出成形品をさらに提供する。

本発明のさらなる態様によると、射出成形品を製造するための方法であって、

（I）（A）酸成分およびグリコール成分を含む繰り返し単位を有する芳香族ポリエステルコポリマー（a）であり、前記酸成分が、テレフタル酸を約50～90モル％、スルホン酸金属塩を約0.2～約6モル％、および脂肪族ジカルボン酸を約4～49.8モル％含み、前記グリコール成分が、エチレングリコールを約50～99.9モル％およびジエチレングリコールを約0.1～50モル％含む、芳香族ポリエステルコポリマー（a）と、

前記コポリマー（a）とポリアルキレングリコールとの共重合によって調製されるポリエステルコポリマー（b）と、

前記コポリマー（a）とポリアルキレングリコールとの重縮合によって調製される分枝状ポリエステルコポリマー（c）と、

- 5 芳香族ジカルボン酸およびグリコール成分を含む繰り返し単位を有するポリエステルコポリマー（d）であり、但し、前記ポリエステルコポリマーの前記芳香族ジカルボン酸のモル％が、前記コポリマー（a）、（b）および（c）のカルボン酸含有量のモル％よりも少ない、ポリエステルコポリマー（d）とからなる群から選択される少なくとも1種のポリエステルを20～98.8質量％、
- 10 量％、

（B）強化材料および充填材料からなる群から選択される材料を1～60質量％、

（C）結晶化促進剤を0.1～7質量％、

- （D）無機難燃剤、リンベースの難燃剤およびフェノールポリマーから選択
- 15 される少なくとも1種の難燃剤を1～60質量％、並びに、

（E）滑剤0.1～5質量％

をブレンドする工程と、

（I I）前記ブレンド工程によって調製された前記成形組成物を射出成形する工程と

- 20 を含む方法を提供することである。

（発明の詳細な説明）

本発明の射出成形品、成形組成物およびその製造方法を詳細に以下で記載する。

- 以下に示されたポリエステルコポリマーからなる群から選択された少なくとも
- 25 も1種の芳香族ポリエステルコポリマー、強化材料または充填材料、結晶化剤

および滑剤、任意的に他の成分を含む成形組成物から、本発明の射出成形品を形成する。以下に全てを記載した。

芳香族ポリエステルコポリマー

芳香族ポリエステルコポリマー（a）は、酸成分およびグリコール成分を含む繰返し単位を有する。酸成分は、テレフタル酸約50～90モル%、好ましくは、約52～83モル%である。

さらに本発明によれば、酸成分は、スルホン酸金属塩約0.2～6モル%、好ましくは、約2～5モル%である。スルホン酸金属塩の説明に役立つ事例には、5-スルホイソフタル酸金属塩、4-スルホイソフタル酸金属塩、および4-スルホフタル酸金属塩を含む。中でも、5-スルホイソフタル酸金属塩が好ましい。金属イオンの好ましい事例には、ナトリウム、カリウムおよびリチウムといったアルカリ金属、またはマグネシウムといったアルカリ土類金属のイオンを含む。最も好ましいスルホン酸金属塩は、5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩である。

スルホン酸金属塩は、比較的高価なだけでなく、それを過剰に使用した場合、ポリエステルを水溶性にし、さらに物理特性に影響を及ぼす。スルホン酸金属塩は、0.2モル%の低含有量でさえ、本発明の組成物を使用する成形品の分解性能に著しく寄与する。さらに本発明によれば、酸成分は、脂肪族ジカルボン酸約4～49.8モル%、好ましくは、約10～45モル%である。4モル%未満では、ガラス転移温度を著しく下げることができない。他方、49.8モル%を上回る脂肪族ジカルボン酸のレベルは、ガラス転移温度の低下を招き、成形品の適当な剛性の損失を生じさせる。

脂肪族ジカルボン酸は、好ましくは2～18個の炭素、より好ましくは2～10個の炭素を有する。説明に役立つ事例には、アゼライン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸およびグルタル酸を含む。中でも、グルタル酸が好まし

い。

成形製品の分解を伴う堆肥化は、高温、高湿度条件下で一般的に実施される。これは約70℃以下の温度で一般的に行われるので、本発明の芳香族ポリエステル成形組成物は、約70℃、特に約65℃以下のガラス転移温度(T_g)を有するのが好ましい。本発明において、脂肪族ジカルボン酸は、約70℃以下のガラス転移温度に調整するために使用される。ジカルボン酸のエステル形成誘導体、例えば、ジメチルエステルを、ジカルボン酸の代わりに使用することができる。

グリコール成分は、エチレングリコール約50～99.9モル%およびジエチレングリコール0.1～50モル%であり、好ましくは、エチレングリコール約80～98モル%およびジエチレングリコール2～20モル%である。50モル%より大きいジエチレングリコール単位は、引張り強さといったフィルムの機械特性に悪影響を及ぼし、一方0.1モル%未満では、分解性に乏しくなる。

エチレングリコールを20モル%まで、トリエチレングリコールといった他のグリコールで置換することにより、ガラス転移温度をさらに下げることができる。上記モル%内でそれぞれの成分の選択された量を選び本発明の射出成形品を調製することによって、特性、特に機械特性および生分解性の均衡のとれた範囲を実現できる。成形品の機械特性を高めることを望むならば、テレフタル酸の量を増やし、かつ、生分解性を望むならば、脂肪族ジカルボン酸の量を増やすが、これはより低いガラス転移温度(T_g)をもたらす。

ポリエステルコポリマー(b)は、コポリマー(a)とポリエチレングリコールとの共重合によって調製される。ポリエチレングリコールの成分は、約0.1～20質量%である。

分枝状ポリエステルコポリマー(c)は、コポリマー(a)とポリエチレン

グリコールとの重縮合によって調製される。少量の多官能分枝剤 (polyfunctional branching agents)、例えば、トリメリット酸は、ポリエチレングリコールを分枝させるために組み込まれることにより、溶融レオロジーおよびフィルム加工性を変化させる。ポリエチレングリコールの成分量は、約 5 0.1~20 質量%である。

コポリマー (b) および (c) に対して使用されるポリエチレングリコールを、他のポリアルキレングリコール、例えばポリプロピレングリコールと置き換えてもよい。 M_w は生分解および加工性を達成するために相対的に低いことが望ましい。

10 ポリエステルコポリマーは、コポリマー (a)、(b) および (c) のいずれか中に含まれる芳香族カルボン酸の量よりも少ない量の芳香族ジカルボン酸を含有する酸成分並びにグリコール成分を含む。例えば、ポリコハク酸ブチレン、ポリラクチド、ポリカプロラク톤を適用できる。

本発明の第四のポリエステル組成物中の芳香族ジカルボン酸の重量比率は、
15 当該ポリエステル 100 重量部当たり 0~70 重量部、好ましくは、0~50 重量部であることが望ましい。

本発明の成形組成物は、ポリエステルコポリマー、強化材料または充填材料、結晶化促進剤および滑剤の総重量に基づき、ポリエステルコポリマーを 20~98.8 質量%、好ましくは 40~90 質量%、および最も好ましくは 50~
20 80 質量%含む。

強化材料または充填材料

本情報の組成物は、世界に広く知られた強化材料または充填材料を含むこともできる。例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、ガラスフレーク、チタン酸カリウム、ウイスキー、ウオラストナイト、カオリン、タルク、グラファイトも
25 しくはアラミド繊維、ビーズ、ケイ酸アルミニウム、ケイ灰石、アスベスト、

炭酸カルシウム、硫酸バリウム、雲母等、およびこのような材料の組み合わせを挙げることができる。

本情報の組成物は、デンプン、麻、亜麻、綿、パルプ、セルロース、珪藻、木粉、レーヨン等、およびこのような材料の組み合わせのような天然の強化材料または充填材料を含むこともできる。天然の強化材料は、木材、紙、カカオ、茶殻、大豆、竹、乾燥された生ゴミ等のような不用物であってもよい。

強化材料または充填材料の配合比率を、所望の機械特性および成形形状といたった成形の適用に従って、任意に選択することができる。一般的にそれは、1～60質量%、好ましくは20～50質量%、最も好ましくは20～40質量%の範囲内である。配合される充填材の量が1質量%未満である場合、機械特性における十分な改善は得られない。他方、配合される充填材の量が60質量%を超える場合、得られる熔融組成物の流動性は、成形適性を乏しくする。

結晶化促進剤

結晶化促進剤は、十分な量のアルカリ金属イオン源、アルカリ土類金属イオン源、亜鉛イオン源、脂肪族アミドおよびタルクの内の少なくとも1種を含むようにすべきである。アルカリ、アルカリ土類、亜鉛イオン源に対し、結晶化促進剤は、炭素数7～54の有機炭化水素酸または少なくとも1つのカルボキシル基を有する有機ポリマーであることが好ましい。

結晶化促進剤の量は、0.1～7.0質量%、好ましくは0.5～5質量%の範囲内である。結晶化促進剤の量が0.1質量%未満の場合、十分な結晶化を成形過程の間に得ることができず、成形適性に影響を及ぼす。結晶化促進剤の量が7質量%よりも大きい場合、それは機械特性に影響を及ぼす。

滑剤

本情報の組成物は、本発明の芳香族ポリエステルコポリマーの結晶化に寄与できる周知の滑剤を含む。例えば、テトラステアリン酸ペンタエリスリチル、

ステアリン酸ステアリル、ジステアリン酸ジペンタエリスリトールおよびジステアリン酸ペンタエリスリチルといった脂肪族エステル、オレフィンワックス、パラフィンワックス、天然ワックス並びにシリコンワックスを適用できる。

テトラステアリン酸ペンタエリスリチルが好ましく、滑剤の量は一般的に、0.

- 5 1～5質量%、好ましくは0.5～2質量%である。

難燃剤

- 熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に難燃性を付与する一般的な方法には、難燃剤用の共力剤として作用するアンチモン化合物と一緒に、難燃剤としてのハロゲン化有機化合物を添加することを含む。しかしながら、ハロゲン化難燃剤
10 の使用は、燃焼で微量の毒性ガスを排出するという点で確実な欠点を有し、それらが高温で接触すると、配合用押出成形機のパレル、成形機の表面、およびその他の装置を腐蝕する傾向にある。このため、環境および機械への影響をより少なくする難燃剤を、本明細書において述べた。

- 本情報の組成物は、非ハロゲン化難燃剤を含むことができる。無機難燃剤、
15 リンベースの難燃剤、フェノールポリマー、熱可塑性アクリル型ポリマーおよびシリコン型難燃剤を使用することができる。無機難燃剤には、 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 SiO_2 、 MgO 、ホウ酸塩を含むが、これらに制限されない。無機難燃剤は、環境を破壊しないので最も好まれる。

- 20 本情報の組成物の融点は、 $170^{\circ}C$ 以上、 $240^{\circ}C$ 以下、好ましくは、 $180^{\circ}C$ 以上、 $220^{\circ}C$ 以下である。上記に示したように、無機難燃剤は、環境を破壊しないため理想的な難燃剤であるが、ポリエチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル系の樹脂の難燃化において、無機難燃剤の応用例は見られなかった。これは、ポリエチレンテレフタレートの融点が、無機難燃剤の脱
25 水温度よりも高いため、樹脂の加水分解反応が進み、物性が著しく低下してし

まうためである。一般に知られている生分解性樹脂は、融点が100℃～170℃程度と低いため、無機難燃剤の添加に関して問題はないが、強度および耐熱性は低い。したがって、このような生分解性樹脂は、難燃性を要求されるような構造材料には不十分であった。しかし、本情報の組成物は、融点が240℃以下であるため、無機難燃剤の脱水による樹脂の劣化の影響が少なく、強度及び耐熱性が高いのが特徴である。

リンペースの難燃剤は、有機でも無機でもよい。適当な無機難燃剤は、赤リン並びに、アンモニア、アルミニウムおよび亜鉛のリン酸塩を含むが、これらに制限されない。適当な有機リンペースの難燃剤は、ホスホネート、ホスフェート、並びにオリゴマーおよびポリマーホスフェートを含む。好ましい難燃剤は、レソルシノールビス（ジ-2, 6-キシリル）ホスフェートであり、これは特開平9-143350号公報に記載されており、かつ、大八化学工業株式会社(Daihachi Chemicals Co., Japan)によりPX-200という名で売られている低コスト製品である。リンペースの難燃剤は、組成物の総重量に基づき、約0～約25質量%で存在することが望ましい。フェノールポリマーは、ノボラックまたはレゾールを含むことができる。これらを加熱および/または架橋剤の使用によって、部分的にまたは完全に硬化することができる。好ましいのはノボラックである。付加的な架橋剤を有せず、熱反応しないノボラックがより好ましい。使用される形状については特に制限はなく、微粉状、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状、およびその他の形状が適当である。フェノールポリマーを、2種以上のブレンドとして使用してもよい。木材のような再資源から合成されたフェノールポリマーを使用することもできる。本発明において、使用されるフェノールポリマーの量は、組成物の総重量に基づいて約0～約25質量%にするべきである。

25 重合過程

本発明の成形品を形成するために使用された芳香族ポリエステルポリマーを、周知の重合方法で一般的に調製することができる。例えば、モノマー単位が分子鎖に沿ってランダムに分配される直鎖状ポリエステルを、アンチモンまたは他の触媒と一緒に上記モノマー成分の全てを重合器に投入し、適当な重縮合条件下で重縮合を行うことによって調製することができる。使用できる他の方法には、2種以上のモノマー成分を最初に反応させてプレポリマーを調製し、次いで、残りのモノマー成分を添加し、重合させる工程を含む。

本発明の成形品を形成するために使用される芳香族ポリエステルポリマーは、堆肥化特有の高湿度、高温の条件下で分解する。このような分解の結果として形成されるモノマーおよびオリゴマー（すなわち、テレフタル酸、グリコール、およびそれらのオリゴマー）の大部分は、大便または堆肥中の微生物によって容易に消化され、最終的に、二酸化炭素および水になる。

他の添加剤

慣用の添加剤、例えば、可塑剤、強化剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、酸化防止剤、熱安定剤、耐加水分解性を向上させるような架橋剤、染料および顔料、UV安定剤並びに耐候安定剤を、成形適性または機械的性質を調整する目的で前述の芳香族ポリエステルポリマーに添加することができるが、ポリエステルにとって重要な機械的特性、分解性能およびその他の特性はそれらによって変えられないことを条件とする。そして、その結果として生じる芳香族ポリエステル組成物は成形品の構造に従う。

本発明の成形品を形成するポリエステルコポリマーは一般的に、0.1～1.5、好ましくは0.3～1.2の範囲内の固有粘度を有する。

ブレンド工程

コポリエステル、強化材料または充填材料、結晶化促進剤、滑剤および任意に上記の添加剤を一般的な溶融ミキサー、例えば、単軸もしくは二軸押出成

形機、パンバリーミキサー、混練機またはミキシングロールで熔融ブレンドすることによって、本発明で使用する樹脂組成物を通常得ることができる。配合される成分の全部または一部を、熔融ミキサーに同時にまたは別々に供給することができる。最も一般的な方法は、先に成分をドライブレンドし、次いで、
5 上記熔融ミキサーで熔融混練して均質化し、ペレットを形成する。このように調製された、ペレット形状樹脂組成物は通常、十分に乾燥させられた状態で保持され、成形用の成形機のホッパーに投入される。

本発明の芳香族ポリエステル成形品は、農業およびガーデニングの使用のための植木鉢といった農業並びに園芸用品、歯ブラシの柄、容器、皿、刃物類、
10 さらに自動車部品またはOA機器部品といったいかなる種類の日常品を含む用途範囲での使用に十分向いている。

射出成形

方法には、上記芳香族ポリエステルポリマーのブレンドから射出成形品を形成する工程をさらに含む。成形品の形成方法は、押出成形機に芳香族ポリエステルポリマー含有フレークを供給する工程と、フレークを熔融する工程と、ノ
15 ズルを通じて金型ダイに熔融物を押出成形する工程を伴う。熔融プラスチックを冷却し、結晶化し、金型内で固める。これは閉ざされた状態で保持される。約120℃の適当な温度に型を加熱することによって、プラスチックは結晶化され、高い耐熱性が達成される。次いで、型を開けて、固形プラスチックの成
20 形品を取り出す。

予期しない程の早い結晶化速度並びに耐熱性および成形適性の改善で特徴づけられる前記組成物を、結晶化工程を含む他の成形方法に適用することもでき、例えば、シート成形、真空成形、射出吹込成形されたボトルおよび直接吹込成形されたボトルなどである。

25 実施例

実施例を実例として以下に示すが、当該実施例は、本発明の範囲を制限する意図ではない。

(試験方法)

実施例で使用される測定方法および評価方法を以下に記載する。

5 成形適性

良好：十分な結晶化および型離れ性

不良：不十分な結晶化および型離れ性のための劣悪な成形適性

引張り強さ

A S T M D 6 3 8 に従い測定した。

10 伸び

A S T M D 6 3 8 に従い測定した。

曲げ強さ

A S T M D 9 7 0 に従い測定した。

曲げ弾性率

15 A S T M D 9 7 0 に従い測定した。

アイゾッド衝撃強さ

A S T M D 2 5 6 に従い測定した。

熱変形温度

A S T M D 6 4 8 に従い測定した。

20 堆肥分解性

所定サイズのテストピースを15週間堆肥中に置き、次いで、その試験品を視覚的に検査した。

有：形状が外力で容易に崩壊する

無：変化無し

25 t max

最大冷却速度 $200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ を達成できる急速冷却装置を有する DSC で、結晶化スピードを評価した。結晶化ピークを観察するために、等温測定を実施した。測定温度 (120°C) での各等温曲線は、 220°C からの急速冷却後に得られた。評価されたサンプルに対し、等温特性を説明するために、最大結晶化

5. 時間 t_{max} を集めた。

難燃性

1/8 インチ (3.175 mm) (表 2 で 3.2 mm を表わす) 厚のテストピースを使用する UL 試験番号 UL-94 (20 mm 垂直燃焼試験) に準じた試験方法で測定した。

- 10 後述の実施例において、コポリエステル 1 は、テレフタル酸約 50~90 モル%、5-スルホイソフタル酸ナトリウム約 0.2~6 モル% およびグルタル酸約 4~49.8 モル% の酸成分、並びにエチレングリコール約 50~99.9 モル% およびジエチレングリコール約 0.1~50 モル% のグリコール成分からなる繰り返し単位を有する芳香族ポリエステルコポリマー (密度 $1.35\text{ g}/\text{cm}^3$; 融点 200°C ; 2,160 g 荷重の下、 220°C でのメルトインデックス $11\text{ g}/10\text{分}$) を意味する。

- 15 コポリエステル 2 は、コポリエステル 1 とポリエチレングリコール 1~20 質量% との共重合によって調製された芳香族ポリエステルコポリマー (密度 $1.35\text{ g}/\text{cm}^3$; 融点 200°C ; 2,160 g 荷重の下、 220°C でのメルトインデックス $28\text{ g}/10\text{分}$) を意味する。

コポリエステル 3 は、コポリマー 1 とポリエチレングリコール 1~20 質量% とを共重合した分枝状芳香族ポリエステルコポリマー (密度 $1.35\text{ g}/\text{cm}^3$; 融点 185°C ; 2,160 g 荷重の下、 220°C でのメルトインデックス $23\text{ g}/10\text{分}$) を意味する。

- 25 表 1 および 2 において、各材料名は、

GF : グラスファイバー、St. Na : ステアリン酸ナトリウム

Mon. Na : モンタン酸ナトリウム PTS : テトラステアリン酸ペンタ
エリスリチル、

PX-200 : レソルシノールビス (ジ-2, 6-キシリル) 、

5 フェノールポリマー : スケネクタディー社 (Schenectady International,
Inc.) によって製造されたノボラックHRJ12700CPである。

(実施例1)

芳香族ポリエステルコポリマー1のフレーク (小粒子) 、グラスファイバー
30質量%、モンタンワックス酸ナトリウム塩 (montan wax acid sodium
10 salt) 0.4質量%およびテトラステアリン酸ペンタエリスリチル0.2質
量%を配合してペレットにした。次いで、ペレットを予備乾燥し、次に200
~220℃のシリンダー設定温度で直径200mmの押出成形機で熔融した。
熔融物をダイ温度120℃で射出成形した。その物理特性を表1に示す。

(実施例2)

15 芳香族ポリエステルコポリマー1のフレーク (小粒子) 、タルク30質量%、
ステアリン酸ナトリウム0.8質量%およびテトラステアリン酸ペンタエリス
リチル1.0質量%を配合してペレットにした。次いで、ペレットを予備乾燥
し、次に200~220℃のシリンダー設定温度で直径200mmの押出成形
機で熔融した。熔融物をダイ温度120℃で射出成形した。その物理特性を表
20 1に示す。

(実施例3)

芳香族ポリエステルコポリマー1のフレーク (小粒子) 、タルク20質量%、
グラスファイバー10質量%、ステアリン酸ナトリウム0.8質量%およびテ
トラステアリン酸ペンタエリスリチル1.0質量%を配合してペレットにした。
25 次いで、ペレットを予備乾燥し、次に200~220℃のシリンダー設定温度

で直径200mmの押出成形機で熔融した。熔融物をダイ温度120℃で射出成形した。その物理特性を表1に示す。

(実施例4)

芳香族ポリエステルコポリマー2のフレーク（小粒子）、グラスファイバー
5 30質量%、ステアリン酸ナトリウム0.8質量%およびテトラステアリン酸
ペンタエリスリチル0.5質量%を配合してペレットにした。次いで、ペレ
ットを予備乾燥し、次に200～220℃のシリンダー設定温度で直径200m
mの押出成形機で熔融した。熔融物をダイ温度120℃で射出成形した。その
物理特性を表1に示す。

10 (実施例5)

芳香族ポリエステルコポリマー3のフレーク（小粒子）、グラスファイバー
30質量%、ステアリン酸ナトリウム0.8質量%およびテトラステアリン酸
ペンタエリスリチル0.5質量%を配合してペレットにした。次いで、ペレ
ットを予備乾燥し、次に200～220℃のシリンダー設定温度で直径200m
15 mの押出成形機で熔融した。熔融物をダイ温度120℃で射出成形した。その
物理特性を表1に示す。

(比較例A)

芳香族ポリエステルコポリマー1のフレーク（小粒子）およびグラスファイ
バー30質量%を配合してペレットにした。次いで、ペレットを予備乾燥し、
20 次に200～220℃のシリンダー設定温度で直径200mmの押出成形機で
熔融した。熔融物をダイ温度120℃で射出成形した。その物理特性を表1に
示す。

(比較例B)

芳香族ポリエステルコポリマー1のフレーク（小粒子）、グラスファイバー
25 30質量%およびモンタンワックス酸ナトリウム(montan wax acid sodium)0.

4 質量%を配合してペレットにした。次いで、ペレットを予備乾燥し、次に 200～220℃のシリンダー設定温度で直径 200 mm の押出成形機で熔融した。熔融物をダイ温度 120℃で射出成形した。その物理特性を表 1 に示す。

(比較例 C)

- 5 芳香族ポリエステルコポリマー 1 のフレーク (小粒子) およびカオリン 30 質量%を配合してペレットにした。次いで、ペレットを予備乾燥し、次に 200～220℃のシリンダー設定温度で直径 200 mm の押出成形機で熔融した。熔融物をダイ温度 120℃で射出成形した。その物理特性を表 1 に示す。

10 【表 1】

表 1 芳香族ポリエステル成形品の物理特性

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 A	比較例 B	比較例 C
ポリマー	1)	1)	1)	2)	3)	1)	1)	1)
添加物	GF30% Mon. Na0.4% PTS0.2%	カオリン 30% Sl. Na0.8% PTS1.0%	カオリン 20% GF10% Sl. Na0.8% PTS1.0%	GF30% Sl. Na0.8% PTS0.5%	GF30% Sl. Na0.8% PTS0.5%	GF30%	GF30% Mon. Na0.4%	カオリン 30%
成形適性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良
引張り破断 強さ (kgf/mm ²)	12.2	4.6	7.0	9.2	7.4	10.3	10.8	7.8
引張り伸び (%)	1.7	1.4	1.5	3.1	3.1	3.8	3.3	3.0
曲げ強さ (kgf/mm ²)	19.8	9.1	11.2	14.7	13.3	18.5	18.6	9.4
曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	1070	730	880	824	750	990	1000	560
アイゾッド 衝撃強さ (cm*kgf/cm)	7.1	2.2	3.7	7.8	6.3	7.4	8.0	2.5
熱変形温度 (ダイ温度 120℃)	178	80	168	175	163	劣悪な 成形適性	劣悪な 成形適性	劣悪な 成形適性
堆肥分解性	有	有	有	有	有	有	有	有
T max (120℃ での分)	0.8	0.5	0.5	-	-	1.8	1.3	1.3

実施例 1～3 におけるコポリエステル 1) は、結晶化促進剤および滑剤の添加によって、比較例 A～C よりもより早い結晶化スピード (t max によっ

て)を達成し、また良好な成形適性および高い熱変形温度をもたらすということが表1のデータから分かる。実施例4および5におけるコポリエステル2)および3)はまた、表1で見られるように結晶化促進剤および滑剤の両方の添加によって高い熱変形温度を達成することが可能である。下記の実施例において、無機難燃剤またはリンベースの難燃剤を、本発明の組成物とブレンドした。ペレットおよびテストピースを、上述の実施例1～5の方法と同じ方法で調製した。その結果を下記の表2で報告する。

(実施例6)

芳香族ポリエステルコポリマー2のフレーク(小粒子)、グラスファイバー
30質量%、レソルシノールビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート(PX
-200)18%、フェノールポリマー8%、ステアリン酸ナトリウム0.8
質量%およびテトラステアリン酸ペンタエリスリチル1.0質量%を配合して
ペレットにした。次いで、ペレットを予備乾燥し、次に200～220℃のシリ
ンダー設定温度で直径200mmの押出成形機で熔融した。熔融物をダイ温
度120℃で射出成形した。その物理特性を表2に示す。

(実施例7)

芳香族ポリエステルコポリマー2のフレーク(小粒子)、 $Mg(OH)_2$ 3
0質量%、グラスファイバー30質量%、ステアリン酸ナトリウム0.8質
量%およびテトラステアリン酸ペンタエリスリチル1.0質量%を配合してペ
レットにした。次いで、ペレットを予備乾燥し、次に200～220℃のシリ
ンダー設定温度で直径200mmの押出成形機で熔融した。熔融物をダイ温度
120℃で射出成形した。その物理特性を表2に示す。

(比較例D)

芳香族ポリエステルコポリマー2のフレーク(小粒子)、グラスファイバー
30質量%、タルク20質量%、ステアリン酸ナトリウム0.8質量%および

テトラステアリン酸ペンタエリスリチル 1.0 質量%を配合してペレットにした。次いで、ペレットを予備乾燥し、次に 200～220℃のシリンダー設定温度で直径 200 mmの押出成形機で熔融した。熔融物をダイ温度 120℃で射出成形した。その物理特性を表 2 に示す。

5

【表 2】

表 2

	実施例 6	実施例 7	比較例 D
ポリエステルコポリマー 2	42.2	38.2	48.2
PX-200	18.0		
フェノールポリマー	8.0		
Mg(OH) ₂		30	
グラスファイバー	30	30	30
タルク			20
ステアリン酸ナトリウム	0.8	0.8	0.8
テトラステアリン酸ペンタエリスリチル	1.0	1.0	1.0
引張り強さ (kgf/mm ²)	6.3	8.6	7.7
破断伸び (%)	1.2	1.0	2.4
曲げ強さ (kgf/mm ²)	9.2	12.3	11.2
曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	770	1330	760
ノッチ付き アイゾッド衝撃強さ (cm*kgf/cm)	5.1	7.4	5.6
難燃性 (3.2 mm)	V-0	V-0	×
熱変形温度 (℃)	144	163	180

コポリエステル 2 は、比較例 D と比べて実施例 6 および 7 において、3.2 mm で難燃性 V-0 を達成できることが表 2 のデータから分かる。

請求の範囲

1. 成形組成物から作製される射出成形品であって、

- 5 (A) 酸成分およびグリコール成分を含む繰り返し単位を有する芳香族ポリエステルコポリマー (a) であり、前記酸成分が、テレフタル酸を約 50～90 モル%、スルホン酸金属塩を約 0.2～約 6 モル%、および脂肪族ジカルボン酸を約 4～49.8 モル% 含み、前記グリコール成分が、エチレングリコールを約 50～99.9 モル% およびジエチレングリコールを約 0.1～50 モル% 含む、芳香族ポリエステルコポリマー (a) と、

前記コポリマー (a) とポリアルキレングリコールとの共重合によって調製されるポリエステルコポリマー (b) と、

前記コポリマー (a) とポリアルキレングリコールとの重縮合によって調製される分枝状ポリエステルコポリマー (c) と、

- 15 芳香族ジカルボン酸およびグリコール成分を含む繰り返し単位を有するポリエステルコポリマー (d) であり、但し、前記ポリエステルコポリマーの前記芳香族ジカルボン酸のモル%が、前記コポリマー (a)、(b) および (c) のカルボン酸含有量のモル% よりも少ない、ポリエステルコポリマー (d) とからなる群から選択される少なくとも 1 種のポリエステルを 20～98.8 質量%、

(B) 強化材料および充填材料からなる群から選択される材料を 1～60 質量%、

(C) 結晶化促進剤を 0.1～7 質量%、

- (D) 無機難燃剤、リンベースの難燃剤およびフェノールポリマーから選択
25 される少なくとも 1 種の難燃剤を 1～60 質量%、並びに、

- (E) 滑剤を 0.1～5 質量%、
含むことを特徴とする射出成形品。
2. 請求の範囲第 1 項で記載されている無機難燃剤が、 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ などの水酸化物であることを特徴とする射出成形品。
- 5 3. 成形組成物の融点が 170℃以上、240℃以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の射出成形品。
4. 成形組成物が、前記コポリマー (a)、(b)、(c) および (d) のブレンドであることを特徴とする請求の範囲第 1 項から請求の範囲第 3 項のいずれか一項に記載の射出成形品。
- 10 5. 前記製品が、生分解性であり、80℃以上の温度で熱変形性を有し、かつ、結晶化スピードが 120℃で 1.2 分よりも早いことを特徴とする請求の範囲第 1 項から請求の範囲第 4 項のいずれか一項に記載の射出成形品。
6. 射出成形品を製造するための方法であって、
(I) (A) 酸成分およびグリコール成分を含む繰り返し単位を有する芳香族
15 ポリエステルコポリマー (a) であり、前記酸成分が、テレフタル酸を約 50～90 モル%、スルホン酸金属塩を約 0.2～約 6 モル%、および脂肪族ジカルボン酸を約 4～49.8 モル% 含む、前記グリコール成分が、エチレングリコールを約 50～99.9 モル% およびジエチレングリコールを約 0.1～50 モル% 含む、芳香族ポリエステルコポリマー (a) と、
20 前記コポリマー (a) とポリアルキレングリコールとの共重合によって調製されるポリエステルコポリマー (b) と、
前記コポリマー (a) とポリアルキレングリコールとの重縮合によって調製される分枝状ポリエステルコポリマー (c) と、
芳香族ジカルボン酸およびグリコール成分を含む繰り返し単位を有するポリ
25 エステルコポリマー (d) であり、但し、前記ポリエステルコポリマーの前記

芳香族ジカルボン酸のモル％が、前記コポリマー（a）、（b）および（c）のカルボン酸含有量のモル％よりも少ない、ポリエステルコポリマー（d）とからなる群から選択される少なくとも1種のポリエステルを20～98.8質量％、

- 5 （B）強化材料および充填材料からなる群から選択される材料を1～60質量％、

 （C）結晶化促進剤を0.1～7質量％、

 （D）無機難燃剤、リンベースの難燃剤およびフェノールポリマーから選択される少なくとも1種の難燃剤を1～60質量％、並びに、

- 10 （E）滑剤0.1～5質量％をブレンドする工程と、

 （I I）前記ブレンド工程によって調製された前記成形組成物を射出成形する工程と

を含むことを特徴とする方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/00, C08G63/688, C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/02, C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-356543 A (Toray Industries, Inc.), 13 December, 2002 (13.12.02), Column 1, lines 2 to 4; column 2, lines 48 to 49; column 5, lines 8 to 32; column 13, line 45 to column 14, line 24 (Family: none)	1-3, 5, 6 4
A	JP 2000-159987 A (Toyobo Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Column 1, line 2 to column 2, line 4; column 3, line 47 to column 5, line 6; column 7, lines 29 to 31; column 8, lines 15 to 25 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May, 2004 (13.05.04)

Date of mailing of the international search report

25 May, 2004 (25.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/00、C08G 63/688、C08K 3/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 63/00- 63/91、C08L 67/00- 67/02、C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-356543 A (東レ株式会社) 2002. 12. 13、第1欄第2-4行、第2欄第48-49 行、第5欄第8-32行、第13欄第45行-第14欄第24行 (ファミリーなし)	1-3、5、 6
A		4
A	J P 2000-159987 A (東洋紡績株式会社) 2000. 06. 13、第1欄第2行-第2欄第4行、第3欄第4 7行-第5欄第6行、第7欄第29-31行、第8欄第15-25 行 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 2004

国際調査報告の発送日

25. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3455